

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58069025
PUBLICATION DATE : 25-04-83

APPLICATION DATE : 21-10-81
APPLICATION NUMBER : 56167293

APPLICANT : TOYO INK MFG CO LTD;

INVENTOR : OMORI AKIO;

INT.CL. : B29F 1/00 // C08J 7/04

TITLE : MANUFACTURE OF UNMODIFIED POLYOLEFIN RESIN MOLDED ITEM THAT CAN BE COATED

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain easily the titled molded item that can be coated without troublesome pretreatments, by forming a thin film of a carboxyl group-containing unmodified polyolefin (to which a metal compound has been added) on a mold cavity, and then performing injection molding.

CONSTITUTION: A copolymer of an olefinic monomer (A) (e.g. ethylene, propylene, etc.) with an ethylenically unsaturated carboxylic acid (B)[e.g. (meth)acrylic acid, maleic anhydride, etc.], or a carboxyl group-containing unmodified polyolefin (C) (having a modification degree of 0.01~10wt%)[to which a metal compound (e.g. aluminium hydroxide, etc.) may be added in an amount of 0.05~10 PHR]which will be prepared by graft polymerization of a polyolefin (e.g. a polypropylene, etc.) with constituent (B) is coated on an injection mold by air spray or other means, and after it is dried, an unmodified polypropylene resin is injected to obtain the aimed molded item whose outer surfaces are coated with the unmodified polyolefin.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—69025

⑤ Int. Cl.³
B 29 F 1/00
// C 08 J 7/04

識別記号
CES

庁内整理番号
8016—4F
7415—4F

④ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 塗装可能な未変性ポリオレフィン系樹脂成型物の製造方法

① 特 願 昭56—167293

② 出 願 昭56(1981)10月21日

③ 発 明 者 内藤往向

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

④ 発 明 者 大森秋郎

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

⑤ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋二丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 塗装可能な未変性ポリオレフィン系樹脂成型物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 カルボキシル基含有ポリオレフィンを及び金属化合物を配合したカルボキシル基含有ポリオレフィンから選ばれる変性ポリオレフィンからなる薄膜を金型キャビティの少なくとも1部に密着もしくは塗装により形成せしめた後、射出成形することを特徴とした塗装可能な未変性ポリオレフィン系樹脂成型物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属塗装などに用いられる一般の塗料に対しても接着性の優れたポリオレフィン系樹脂成型物の製造方法に関する。

従来、ポリオレフィン系樹脂は加工性が良好で安価であることから、食器類、日用雑貨類、自動車部品、工業用部品などの成形品に加工さ

れている。しかしながらポリオレフィン類は化学構造上非活性であるために表面保護や美観のために塗装する際には、前処理、例えば、クロム酸—硫酸処理、トリクレンなどの塩素化炭化水素系溶剤による処理、デカリンなどの高沸点溶剤による高温のつけ張り処理などの化学処理、あるいはコロナ放電処理、フレーマ処理さらにはプラズマ方式などの物理的手段による表面処理をしてから塗装する方法が行なわれている。しかしながら上述した前処理のうち、一般に化学処理による方法は手間で安価である反面その効果も小さくポリオレフィン用の特殊塗料と併用しなければ実用に供し得ないのが実状であり、また物理的手段による方法は、装置が高価でありしかも複雑な形状を有する成形品の処理には不向きである。

本発明者らは上記のような問題点を鑑み、鋭意検討の結果本発明を見い出したものである。すなわち本発明は、カルボキシル基含有ポリオレフィンを及び金属化合物を配合したカルボキ

シル基含有ポリオレフィンから選ばれる変性ポリオレフィンからなる薄膜を金型キャビティの少なくとも1部に密着もしくは塗膜により形成せしめた後、射出成形することを特徴とした塗膜可能な未変性ポリオレフィン系樹脂成型物の製造方法に関する。

本発明にいうポリオレフィン系樹脂とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、あるいはエチレン/プロピレン共重合体などのポリマーからなるものであり、さらにこれらを主成分としてブタジエン系ポリマーを添加した樹脂組成物であってもよい。

変性ポリオレフィンにつき、以下に説明する。カルボキシル基含有ポリオレフィンとしてはエチレン、プロピレンあるいはブテンなどのオレフィン系単量体とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸を共重合せしめたもの、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはポリブテンなどのポリオレフィン

なか、金属化合物はカルボキシル基含有ポリオレフィンに混合分散されている場合のほか、金属イオンが配位して塩を形成したり、金属イオン架橋を形成している場合も含み得る。

変性ポリオレフィンを合成するに際し、ポリブタジエン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、成形品であるポリオレフィン系樹脂との接着性等に悪影響を及ぼさない第3成分を選ばなければならない。

変性ポリオレフィンはいくつかの方法で作ることができ、以下に示すように加熱操作等と共に混合する方法がある。前述のようなカルボキシル基含有ポリオレフィンと金属化合物とを約120～220℃の温度に加熱し、5～120分間程度均一に混合する。別法としてポリオレフィン、エチレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を同時に加熱混合し、グラフト重合を行わせることも可能である。場合によっては、未変性のポリオレフィンを配合して使用することも可能である。

にエチレン性不飽和カルボン酸をグラフト重合せしめたものである。あるいはエチレン性不飽和カルボン酸のエステルを用いて、共重合もしくはグラフト重合せしめた後、エステル基をケン化してカルボキシル基に変えたのもであってもよい。エチレン性不飽和カルボン酸の量はオレフィン成分100重量部に対して0.01～5.0重量部が好ましい。0.01重量部以下では塗膜剤の接着に対する効果が弱く、逆に5.0重量部以上では塗膜剤の接着に対する効果の向上が認められない。なか、エチレン性不飽和カルボン酸の変性割合は0.01～10重量部程度である。金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、銅、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、氯化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。

金属化合物はカルボキシル基含有ポリオレフィン100重量部に対して0.05～10重量部配合される。

本発明において変性ポリオレフィンからなる薄膜を金型キャビティに形成せしめる方法としては、あらかじめ薄膜に成形し定形に切断した後、金型の雄型およびもしくは雌型の定位部に塗膜剤または静電力、磁力、減圧などの機構により密着させる方法、薄膜を金型の雄型と雌型の中間に吊し、両端を固定し、両型を閉じ固定する方法、あるいは薄膜を金型のガイドピンまたは金型間に固定する方法などがある。

また変性ポリオレフィンをトルエン、キシレンなどの有機溶媒もしくはアセトン、メチルエチルケトン、メタノール、イソプロパノールなどの有機溶媒と親油性との混合溶媒に溶解もしくは分散させた塗料をあらかじめ金型キャビティの1部に塗布し乾燥して薄膜を形成することも可能である。

上記変性ポリオレフィンの薄膜の厚さとしては、あらかじめ薄膜成形した場合には200μ以下好ましくは10～100μの範囲であり、10μ以下の厚さになると薄膜成形が困難にな

るばかりでなく、樹脂の成形加工時のハンドリングなどの作業性を生ずる。この点、塗料を金型に塗布する方法は、10μ以下の薄層形成が可能である利点を有する。

本発明に係る変性ポリオレフィン薄層および樹脂成型物には、安定剤、帯電防止剤、充填材、着色剤、難燃剤、架橋剤、発泡剤などの樹脂配合剤を適宜選択し配合することができる。

以下実施例について述べる。なお例中、部は重量部を示す。

変性ポリオレフィン製造

ポリプロピレン(MI値5)150部に無水マレイン酸60部およびキシレン850部を窒素吹込口、温度計、攪拌棒を備えた3つ口フラスコに仕込み、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら130℃に加熱する。このポリプロピレン溶液中に20部の過酸化ベンゾイルを100部のキシレンに溶解した溶液を2時間かけて滴下し、滴下終了後さらに30分間加熱攪拌を続けて反応を終了させる。

次にこの成型容器の外面に市販のアクリル樹脂系塗料、および下記組成からなるアクリルウレタン樹脂塗料にて塗装し、80℃にて30分間焼付けた。常温で48時間後ゴペン目によるセロテープ剝離試験を行なったところ、 $\frac{100}{100}$ であった。

アクリルウレタン塗料

(A液)

アクリルポリオール 100部

(OH価=50, TNV50%)

チタンホワイト 36部

溶 剤 15部

(B液)

ジスモジュールN-100 25部

(住友バイエルウレタン株式会社商標、ポリイソシアネート)

溶 剤 75部

使用前にA液/B液=150/100の割合で混合し溶剤で適量に希釈する。

実施例2

前述した方法で得た金属を含まない無水マレ

次にこの反応混合物を冷却したのち懸濁物を戸越しアセトンで洗浄して未反応の無水マレイン酸を除去した後乾燥して無水マレイン酸変性ポリプロピレン(無水マレイン酸グラフト率0.8%)を得た。

次に上記で得られた変性ポリプロピレン100部、水酸化アルミニウム、1部、ソルベッソ100、320部、メチルイソブチルケトン80部を窒素ガス雰囲気中で130℃に加熱し溶解した後、下部を水冷したパットに注いで急冷し平均粒径10μのアルミニウム金属変性ポリプロピレン分散塗料を得た。

実施例1

射出成型用金型の雌型表面に上述のアルミニウム金属変性ポリプロピレン分散塗料をエアスプレーにて平均塗膜厚さ20μになるように塗装し、熱風を吹きつけて乾燥させた。次にこの塗装した金型を用いて未変性ポリプロピレン樹脂を射出し、外面に変性ポリプロピレンが被覆された成型容器を得た。

イン酸変性ポリプロピレン(グラフト率0.8%)を使用しTダイにて50μの変性ポリプロピレンの薄層を得た。

次にこの薄層を金型キャビティの雌型の大きさに切断し吸引により金型に密着させ、未変性ポリプロピレン樹脂を射出し、外面に変性ポリプロピレンが被覆された成型容器を得た。

次にこの成型容器の外面に実施例1と同じ塗料を用いて塗装しゴペン目試験を行なったところ、 $\frac{100}{100}$ であった。

実施例3

ポリエチレン系変性樹脂(ハイラン1652三井ポリケミカル(株)商標)の厚さ20μの薄層を実施例2と同様の方法により金型に密着させて未変性の高密度ポリエチレン樹脂を射出し成型容器を得た。

次にこの成型容器の外面に実施例1と同じ塗料を塗装しゴペン目試験をしたところ、 $\frac{100}{100}$ であった。

比較例

実施例1で用いた未変成ポリプロピレン樹脂および実施例3で用いた未変成高密度ポリエチレン樹脂のみでそれぞれ射出成型し成型容器を得た。

次にこの成型容器の外面に実施例1と同じ塗装剤を塗装しゴパン目試験をしたところいずれの樹脂成型物も0/100であった。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社